ÜBER PYRIDIN-3-ARSINSÄURE UND 3-AMINO-PYRIDIN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

MARGRET GEHRING
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Januar 1935
Tag der Promotion: 10. Mai 1935

Jena 1935

Universitäts-Buchdruckerei G. Neuenhahn, G.m.b.H., Jena

29

Referenten: Prof. Dr. A. Binz
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

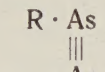
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550816_0098

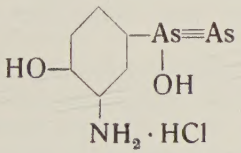
Über Pyridin-3-arsinsäure und 3-Aminopyridin.

1. Einleitung.

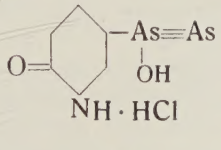
Die vorliegende Arbeit entstand auf Grund einer Untersuchung, welche von A. Binz zusammen mit W. Burmeister in Angriff genommen wurde und ursprünglich das Problem zum Gegenstand hatte, ob es *Arsoniumverbindungen* vom Typus



gibt, die sich den Diazoniumverbindungen vergleichen lassen. Zur Prüfung dieser Frage wurden Arsinsäuren zu Arsinen reduziert und mit einer salzsauren Lösung von Arsenik versetzt. Bei einem anderen Versuch kam eine ätherische Lösung des Arsins und eine ätherische Lösung von Arsentrichlorid zur Anwendung. Auf diese Weise wurden erhalten: *3-Amino-4-oxy-diarsenobenzol (1)* und *2-Oxo-5-diarseno-pyridin (2)*, beide als Monochlorhydrate.



(1)



(2)

Die so erhaltenen Verbindungen sind gelbe, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln einschließlich Natronlauge unlösliche Niederschläge und zeigen keineswegs die Reaktionsfähigkeit von Diazoniumverbindungen.

Im übrigen stehen die hier angegebenen Formeln nicht fest, wie aus einer neueren Untersuchung [1]) über denselben Gegenstand, die uns nach Beginn unserer Arbeit zu Gesicht kam, hervorgeht.

---

1) DRP. 573 538; C. **1933**, II, 90.

Im Laufe dieser Versuche stellte es sich nun heraus, daß die *Darstellung der Arsine* keineswegs immer mit der gewünschten guten Ausbeute verläuft. Da die Angaben der Literatur über die Darstellung von Arsinen vieles zu wünschen übrig lassen, so schien zunächst eine Untersuchung darüber angebracht, wie im einzelnen die Reduktion der Arsinsäuren zu den Arsinen verläuft, ob insbesondere als Zwischenstufe Arsinoxyd oder Arsenoverbindung auftreten. Zur Klärung dieser Frage wurde im Schlenk-Rohr unter Ausschluß von Luft gearbeitet, und dann die Arsine, wie sie bei der Reduktion von Arsinsäuren mit Zinkstaub und Mineralsäure entstehen, auf jodometrischem Wege titriert. Hierbei zeigte sich kurz folgendes: *Die Reduktion der Arsinsäuren schreitet unmittelbar bis zu den Arsinen fort, ohne daß sich Arsinoxyde oder Arsenoverbindungen bilden.* Das ging aus folgendem hervor: Auch bei der Zugabe von weniger als der berechneten Menge Zinkstaub bildet sich sofort Arsin, das durch die Kupplung mit Arsinoxyd nachgewiesen werden kann. Wenn man aber eine solche Lösung stehenläßt, so scheidet sich auch ohne Zusatz von Arsinoxyd Arsenoverbindung ab, wahrscheinlich deshalb, weil mit der Zeit das gebildete Arsin die noch vorhandene Arsinsäure zu Arsinoxyd reduziert und dieses sich dann mit noch vorhandenem Arsin zur Arsenoverbindung kondensiert.

Diese Versuche wurden mit einer größeren Anzahl von Arsinsäuren durchgeführt, darunter auch mit der 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure *(3)*, bei deren Reduktion das 6-Chlor-pyridin-3-arsin erwartet wurde, welche ebenso wie das *6-Brom-* und *6-Jod-pyridin-3-arsin* Binz und Räth beschrieben haben [2]). Es zeigte sich nun, daß die Existenz dieser Verbindungen aus folgendem Grunde nachzuprüfen ist:

Es gelang nicht, die genannten 6-Halogen-pyridin-3-arsine erneut herzustellen, sondern es wurde bei der *Reduktion der 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure mit Zinkstaub und Mineralsäure jetzt immer ein Abspringen des sechsständigen Chlors beobachtet,* ohne daß es bisher möglich war, festzustellen, warum dieses Ergebnis von dem früheren abwich. Jedenfalls war dieses Resultat überraschend, und zwar auch deshalb, weil im allgemeinen aus der Literatur hervorzugehen scheint, daß das sechsständige Chlor am Pyridinkern schwer abspaltbar ist. Zwar fand E. v. Meyer[3]), daß das 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-chlor-pyridin mit Zink und Salzsäure enthalogenisiert wird,

---

2) A. **455**, 127 (1927). Dissertation Kölzow, Berlin 1927.

3) Ber. K. Sächs. Ges.Wiss., Math.-phys. Kl. **60**, 146—174; C. **1908**, II, 593.

und Schroeter[4]) beschreibt die Überführung von Chlorizininsäure (N-Methyl-2-oxo-3-cyan-4-oxy-6-chlor-pyridin) in Rizininsäure (N-Methyl-2-oxo-3-cyan-4-oxy-pyridin) durch Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure. Alle anderen Befunde dagegen deuten darauf hin, daß das Chlor sehr fest sitzt: Tschitschibabin und Bylinkin erhielten aus 3-Nitro-6-chlor-pyridin mit Stannochlorid und Salzsäure 3-Amino-6-chlor-pyridin[5]). Das gleiche erfolgt elektrolytisch in salzsaurem Bade bei Gegenwart von Zinn[6]). Pieroni und Haupt erhielten durch Reduktion von 3-Nitro-6-chlor-pyridin mit Zinn oder Eisen 3-Amino-6-chlor-pyridin[7]).

Zu analogen Ergebnissen führten die Arbeiten im Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule: Niculescu[8]) fand, daß das Halogen aus dem 3-Nitro-6-chlor-pyridin weder mit Cyansilber noch mit Natrium selbst beim Erhitzen über 200° abgespalten wird. Schiffmann[9]) erhielt aus 3-Nitro-6-chlor-pyridin mit Eisen und Essigsäure in fast quantitativer Ausbeute 3-Amino-6-chlor-pyridin. Räth[10]) teilt mit, daß aus 3-Nitro-6-chlor-pyridin beim Behandeln mit H_2 in Gegenwart von Nickel-Kupfer-Katalysator, der aus den Nitraten durch Fällen mit Pottasche bereitet war, im Autoclaven in 5 Stunden bei 200° nur 3-Amino-6-chlor-pyridin gewonnen werden konnte.

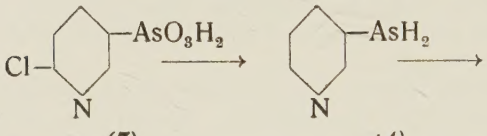
Diese neueren Beobachtungen stehen auch in Übereinstimmung mit der Bemerkung von O. Fischer[11]), daß sich das Chlor im α-Chlor-pyridin viel schwerer austauschen läßt als das Chlor im α-Chlor-chinolin. Es heißt wörtlich: „Natrium und molekulares Silber wirken erst bei sehr hohen Temperaturen ein, etwas leichter gepulvertes Aluminium. Dahingegen wird α-Chlor-pyridin durch Natrium in alkoholischer Lösung leicht reduziert, wodurch bei energischer Reduktion hauptsächlich Piperidin entsteht."

Zusammenfassend kann man also sagen: Fast alle bisherigen Befunde zeigen scheinbar, daß das Chlor in Nachbarstellung zum Pyridinstickstoff entweder sehr fest sitzt, oder aber nur unter Hydrierung des Kernes austauschbar ist.

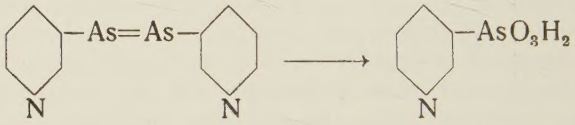
---

4) B. **65,** 432 (1932) DRP. 515 991.
5) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50,** 471 (1918); C. **1923,** II, 1020.
6) Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, Öster. Pat. 112 127; C. **1929,** II, 488.
7) Atti della Reale Acad. dei Lincei (6) 2, 127 (1925); C. **1926,** I, 672.
8) Dissertation, Halle 1928.
9) Dissertation, Berlin 1925.
10) A. **489,** 117 (1931). Vgl. die Dissertation von Krause, Berlin 1930.
11) B. **32,** 1299 (1899).

Im Gegensatz dazu ergab der Befund von Binz und Burmeister einen neuen Gesichtspunkt; es war festzustellen, *ob und mit welcher Ausbeute man von der relativ leicht zugänglichen 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure (3) durch Reduktion und Enthalogenierung* zunächst zum Arsin *(4)*, von diesem zur Arsenoverbindung *(5)* und dann schließlich *zu der Pyridin-3-arsinsäure (6) kommen kann.*

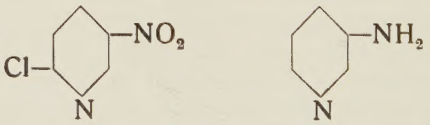


(3) *(4)*



(5) *(6)*

Wenn das gelang, erhob sich eine andere Frage von grundsätzlicher Wichtigkeit, nämlich die, ob es nicht doch, trotz der entgegenstehenden Literaturstellen, möglich ist, *durch Reduktion und Enthalogenierung von 3-Nitro-6-chlor-pyridin (7) zum 3-Amino-pyridin (8)* zu gelangen.



(7) *(8)*

Die Pyridin-3-arsinsäure wie das 3-Amino-pyridin sind Verbindungen, die bisher nur schwer zugänglich waren, denen aber andererseits eine erhebliche theoretische und vielleicht auch praktische Bedeutung zukommt. Diese Verbindungen in besserer Ausbeute und nach besserem Verfahren als es bisher möglich war zu gewinnen, war die mir zugewiesene Aufgabe und hierüber wird im folgenden berichtet.

2. Pyridin-3-arsinsäure *(6)*

Die Pyridin-3-arsinsäure bietet ein erhebliches Interesse, weil sie theoretisch die Grundsubstanz einer ganzen Klasse von Verbindungen ist, die in den Arbeiten von Binz und Räth beschrieben sind [12]). Indessen konnte die Pyridin-3-arsinsäure wegen ihrer schweren Zugänglichkeit noch nicht ausgiebig geprüft werden. Es besteht hier also eine fühlbare Lücke.

Pyridin-3-arsinsäure wurde bisher dargestellt durch *Arsenieren von 3-Amino-pyridin* [13]), durch *Oxydation der 6-Hydrazino-pyridin-3-arsinsäure* [14]), durch *Merkurierung des Pyridins und nachherigem Austausch des Quecksilbers gegen Arsen* [15]).

Alle diese Verfahren sind umständlich und geben schlechte Ausbeuten. Auf Grund der in der Einleitung ausgeführten Erwägungen wurde zunächst der Kölzowsche Versuch mit 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure wiederholt, dabei zeigte sich, daß durch Behandlung der 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure mit Zink und Schwefelsäure oder Zink und Salzsäure schon in der Kälte das Halogen quantitativ abgespalten wird. Das entstehende Arsin oxydiert sich an der Luft zur Arsenoverbindung und diese gibt in bekannter Weise mit Wasserstoffsuperoxyd die Arsinsäure. Bei diesem Verfahren besteht der Vorteil im Vergleich mit dem früheren darin, daß die Ausbeute an reiner Arsenoverbindung 73% beträgt. Die Ausbeute ist offenbar deshalb nicht quantitativ, weil zum Teil Kernhydrierung eintritt.

Es wurde dann auch die elektrolytische Reduktion der 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure an einer Bleikathode durchgeführt. Die Ausbeute an Arsenoverbindung war etwas weniger gut als bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure, offenbar ging die Hydrierung des Kerns noch weiter.

Bei der Oxydation der Arsenoverbindung zur Arsinsäure mit Wasserstoffsuperoxyd waren die bekannten Verluste nicht zu vermeiden [16]).

---

12) Vgl. auch die Arbeiten von Giemsa, Collier, Hasskó und Schloßberger; Fischl, Handbuch der Chemotherapie, Leipzig 1934.

13) Binz und Räth, A. **467**, 11 (1928).

14) Binz und Räth, A. **486**, 95 (1931).

15) Mc Cleland und Wilson, Journ. chem. soc. **1932**, 1497.

16) Binz, Räth und Ganthe, A. **467**, 11 (1928).

3. 3-Amino-pyridin.

Die Schwierigkeit der Darstellung von 3-Amino-pyridin bestand bisher darin, daß Pyridin bekanntlich schwer nitrierbar [17]), das der Anilingewinnung entsprechende Verfahren infolgedessen nur mit großen Schwierigkeiten und schlechten Ausbeuten ausführbar ist.

Auf der anderen Seite ist gerade das 3-Amino-pyridin deshalb von besonderem Interesse, weil es im Gegensatz zum 2-Amino-pyridin und 4-Amino-pyridin vielen, obzwar nicht allen Umsetzungen zugänglich ist, die für das Anilin charakteristisch sind.

Aus diesem Grunde wurden im Verlauf der Arbeiten von Binz und Räth Versuche angestellt, um die früheren ganz ungenügenden Verfahren zur Gewinnung von 3-Amino-pyridin [18]) durch bessere zu ersetzen. Räth hat deshalb 3-Nitro-6-chlor-pyridin in 3-Nitro-6-hydrazino-pyridin übergeführt, den Hydrazinrest durch Oxydation eliminiert und das verbleibende 3-Nitro-pyridin zu 3-Amino-pyridin reduziert [19]). Maier-Bode hat aus 3-Brom-pyridin durch Umsetzen mit Ammoniak bei Gegenwart eines Katalysators 3-Amino-pyridin erhalten [20]). Keines dieser Verfahren ist einfach zu handhaben.

Auf Grund der Erfahrungen, die bei der Enthalogenierung der 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure gemacht worden waren (siehe im vorhergehenden Teil), wurde nun das 3-Nitro-6-chlor-pyridin als Ausgangsmaterial gewählt, welches seit der Einführung des Harndesinfizienz *Neotropin* (2, 6-Diamino-2′-Butoxy-3, 5′-azopyridin) im Handel erhältlich ist.

Das 3-Nitro-6-chlor-pyridin *(7)* wurde zuerst in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure und Zink behandelt. Die Bestimmung des jonogenen Chlors ergab eine quantitative Abspaltung. Das Reaktionsprodukt gab beim Alkalisieren und Ausäthern mit 40%iger Ausbeute 3-Amino-pyridin. *(8)*

---

17) Friedl., M. **34,** 759 (1913); Kirpal und Reiter, B. **58,** 699 (1925).

18) Curtius und Mohr, B. **31,** 2493 (1898); Philips, A. **288,** 253 (1896); Camps, Arch. Pharm. **240,** 354 (1902); Gabriel und Cohnan, B. **35,** 2831 (1902); Palazzo und Marogna, Atti della Reale Academia dei Lincei (5) **21,** II, 512 (1912); Friedl., B. **45,** 428 (1912); Tschitschibabin und Kirsanow, B. **60,** 2433 (1927).

19) Räth, A. **486,** 95 (1931).

20) DRP. 586 879 C. **1934,** I, 129.

Der gleiche Versuch wurde nunmehr statt in Wasser-Schwefelsäure Suspension in Gegenwart von Methanol durchgeführt, um das 3-Nitro-6-chlor-pyridin in Lösung zu bringen, aber auch dieses Mal ergab sich nur eine Ausbeute von etwa 40%. Der Versuch zeigte also, daß auch bei erhöhter Löslichkeit des 3-Nitro-6-chlor-pyridins keine Verbesserung der Ausbeute zu erzielen ist.

Nach diesem Verfahren läßt sich also 3-Nitro-6-chlor-pyridin nicht mit besserer Ausbeute in 3-Amino-pyridin überführen als nach den älteren Arbeitsmethoden.

Die weiteren Versuche galten nun der Feststellung, ob die Enthalogenierung mit besserer Ausbeute erfolgt, wenn man das 3-Nitro-6-chlor-pyridin zunächst zu 3-Amino-6-chlor-pyridin reduziert, was leicht mit Eisen und Essigsäure gelingt[21]), und dann Zink und Mineralsäure anwendet. Es zeigte sich, daß auch auf diesem Wege in der Wärme eine quantitative Abspaltung des Chlors erfolgt, jedoch nicht mit besserer Ausbeute an Aminopyridin und offenbar unter teilweiser Hydrierung des Kernes. Wenn man dagegen, um letzteres zu vermeiden, die Abspaltung des Chlors in der Kälte auszuführen versucht, so bleibt ein großer Teil des Ausgangsmaterials unangegriffen.

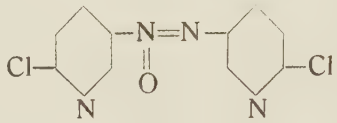
Nunmehr versuchte ich auf *elektrolytischem Wege* vom 3-Nitro-6-chlor-pyridin bzw. 3-Amino-6-chlor-pyridin zum 3-Amino-pyridin zu kommen. Elektrolysiert wurde eine Suspension von 3-Nitro-6-chlor-pyridin in wäßriger Schwefelsäure mit Kupfer als Kathode und Kohle als Anode. Der Versuch erwies sich als unzulänglich, da selbst beim Erhitzen auf 75° im isolierten Reaktionsgemisch nur rund 7% 3-Amino-pyridin enthalten waren, während 93% aus 3-Amino-6-chlor-pyridin bestanden. Beim Arbeiten ohne Erwärmen führte die Elektrolyse an einer Kupferkathode sowohl wie an einer Zinnkathode zu reinem 3-Amino-6-chlor-pyridin. Ein Gemisch von 6-Chlor-3-amino-pyridin und 3-Amino-pyridin ergab ein Versuch unter Anwendung einer Zinkkathode. Völlig unbefriedigend verlief ein Versuch mit Bleielektroden, da hier auch das 3-Amino-6-chlor-pyridin nur mit 25% Ausbeute gewonnen werden konnte. Offenbar hat hier eine weitgehende Hydrierung des Kernes stattgefunden.

Der Vollständigkeit halber wurde auch die elektrolytische Enthalogenierung des 3-Amino-6-chlor-pyridins versucht. Auch dies führte nicht zum Ziel.

Den gewünschten Erfolg brachte mit überraschender Ausbeute die *katalytische Enthalogenierung und Reduktion des 3-Nitro-6-chlor-pyridins.*

21) Dissertation Schiffmann, Berlin 1925.

In der üblichen Schüttelapparatur, ohne Druck und äußere Wärmezuführung wurde die Brauchbarkeit verschiedener Katalysatoren untersucht. Palladium-Mohr ergab 23% 3-Amino-pyridin neben 16% 6, 2'-Dichlor-3, 5'-azoxy-pyridin *(9)* und 21% 3-Amino-6-chlor-pyridin.



(9)

In Ausbau dieses Versuchs wurde die Enthalogenierung und Reduktion mit einem zuerst von Busch und Stöwe[22]) dargestellten Trägerkatalysator von Palladiumhydroxyd auf Calciumkarbonat in methanolischer Lösung ausgeführt. Die *Ausbeute betrug 93% an 3-Amino-pyridin.* Ansätze von einem Mol 3-Nitro-6-chlor-pyridin (158 g) konnten in 5 Stunden enthalogeniert und reduziert werden. Hiermit ist ein außerordentlich elegantes und wirtschaftliches Verfahren zur Darstellung des 3-Amino-pyridins gegeben. Die Enthalogenierung von 3-Amino-6-chlor-pyridin bzw. 3-Amino-6-brom-pyridin erfolgte mit der gleichen Leichtigkeit.

Die Enthalogenierung am Nickelkontakt[23]) erfolgt wesentlich langsamer. Trotzdem mengenmäßig bedeutend mehr Katalysator angewendet wurde und außerdem die methanolisch-alkoholische Lösung vom 6-Chlor-3-nitro-pyridin zu Beginn des Versuches auf 50° erwärmt wurde, gelang es erst nach fünftägigem Schütteln mit Wasserstoff, 1/20 Mol, zu reduzieren und zu enthalogenieren. Auch wurde in diesem Falle eine Verätherung (s. u.) nicht festgestellt.

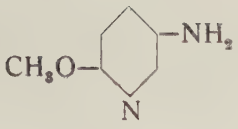
Zu einem überraschenden Ergebnis führten Versuche zur *katalytischen Enthalogenierung und Reduktion des 3-Nitro-6-chlor-pyridins in Gegenwart von Alkali.* Nur 75% der zur Darstellung von 3-Amino-pyridin nötigen Wasserstoffmenge wurden verbraucht, obwohl eine quantitative Abspaltung des Chlors festgestellt wurde. Aus dieser Lösung konnte *3-Amino-6-methoxy-pyridin (10)* mit 90%iger Ausbeute isoliert werden.

Aus äthylalkoholischer Lösung mit Alkali konnte analog das *3-Amino-6-äthoxy-pyridin (11)* gewonnen werden. Die Reaktion verlief aber langsamer und brachte etwa 70% Ausbeute.

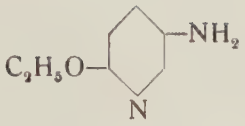
---

22) B. **49,** 1963 (1916).

23) Kelber, B. **50,** 305 (1917).

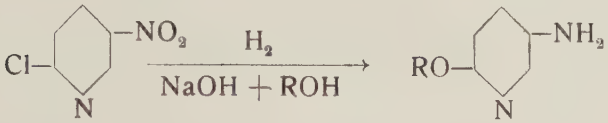


(10)



(11)

Es findet also gleichzeitig Reduktion und Ätherbildung statt.



Das auf diesem Wege leicht gewonnene 3-Amino-6-methoxy-pyridin zeigte andere Konstanten als in der Literatur angegeben. Räth [24]) fand bei der Darstellung aus 3-Nitro-6-methoxy-pyridin durch Reduktion mit Stannochlorid einen Schmelzpunkt von 134 bis 135°, während das auf katalytischem Wege dargestellte Produkt eine gelbe Flüssigkeit vom Kp_{14} 135° ist. An der Luft färbt es sich rasch dunkel, ist aber bei weitem nicht so zersetzlich, wie Magidson und Menschikoff [25]) behauptet haben.

Das 3-Amino-6-äthoxy-pyridin wird von Tschitschibabin und Bylinkin [26]) als sehr luftoxydabel bezeichnet. Mein Präparat zeigt diese Eigenschaft nicht.

Um festzustellen, ob auch im *3-Nitro-2-chlor-pyridin* diese bis jetzt noch nicht beobachtete Verätherung stattfindet, wurde diese Verbindung wie das 3-Nitro-2-chlor-pyridin behandelt. Auch hier gelang es, mit einer Ausbeute von 75% das *3-Amino-2-methoxy-pyridin* zu erhalten.

Es war nun reizvoll, festzustellen, wie sich o- und p-Chlornitrobenzol bei der katalytischen Reduktion im alkalisch-alkoholischen Medium unter gleichen Bedingungen verhalten. Aus der Lösung konnte aber nur *Anilin* isoliert werden, was mit dem in der Literatur Gesagten übereinstimmt [27]). Auch 6-Chlor-8-nitro-chinolin, das beide Substituenten im Benzolring trägt, reagiert analog und ergibt quantitatives *8-Amino-chinolin*. Damit ist erwiesen, daß nur in der Pyridinreihe Verätherung erfolgt, im Gegensatz zur Benzolreihe.

---

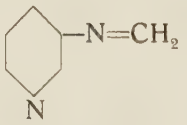
24) A. **484,** 52 (1930).
25) B. **58,** 113 (1925).
26) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50,** 471 (1918); C. **1923,** II, 1020.
27) Busch und Stöwe, B. **49,** 1063 (1916); Rosenmund, B. **51,** 582 (1918).

Binz und Räth[28]), Mohr[29]) und Tschitschibabin[30]) haben das 3-Amino-pyridin untersucht und teils ähnliches, teils unterschiedliches Verhalten gegenüber Anilin festgestellt.

Die weitere Verfolgung etwaiger Parallelen zwischen 3-Amino-pyridin und Anilin ergab folgendes:

Anilin reagiert mit Formaldehydlösung sowohl in wäßrigem als auch in alkalischem Medium unter Bildung von Methylendiphenyldiimid, woraus man leicht das Anhydroformaldehydanilin darstellen kann[31]).

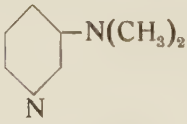
Beim 3-Amino-pyridin gelang indessen nur die Darstellung des *Anhydroformaldehyd-3-amino-pyridins (12)*, während das dem Methylendiphenyldiimid entsprechende Methylendipyridyldiimid selbst in großer Verdünnung[32]) und unter Eiskühlung nicht dargestellt werden konnte.



(12)

Dieser Befund stimmt mit der Beobachtung von Kirpal und Reiter[33]) über die Kondensation von 3-Amino-pyridin mit Benzaldehyd überein.

Das noch unbekannte Dimethyl-3-amino-pyridin *(13)*



(13)

erhielt ich nach dem Verfahren von Lockemann[34]) durch

28) A. **486,** 95—106 (1931); Dissertation Wulk, Berlin 1927; Dissertation Mühlbock, Berlin 1927; Dissertation Hartung, Berlin 1928; Dissertation Rost, Berlin 1929.

29) B. **31,** 2494 (1898).

30) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50,** 471—483 (1918); C. **1923,** II, 1020.

31) Eberhardt und Welter, B. **27,** 1805 (1894).

32) Eibner, A. **302,** 349 (1898).

33) B. **60,** 664 (1927).

34) J. G. Farbenindustrie, DRP. 469 285, 479 348.

gleichzeitige Kondensation von 3-Amino-pyridin mit wäßriger Formaldehydlösung und Reduktion mit Zink in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung.

Die pharmakologische Wirkung, welche auf Veranlassung von Prof. Dr. C. Räth (Chemische Fabrik von Heyden), Prof. Dr. Groß, Leipzig, zu prüfen die Freundlichkeit hatte, ergab zusammengefaßt folgendes: „Orientierende Versuche lassen erkennen, daß die Wirkung des Präparates im wesentlichen eine Herzwirkung ist. Die Wirkung auf die peripheren Nerven tritt bei relativ hohen Konzentrationen ein, auf das zentrale Nervensystem scheint das Präparat erst erregend, dann lähmend zu wirken."

Experimenteller Teil.

1. Darstellung von Arsinen.

6-Pyridon-3-arsin.

1/100 Mol (2,19 g) 6-Pyridon-3-arsinsäure in einer Lösung von 50 ccm 16%iger Schwefelsäure wurden unter Rühren in einem dreihalsigen Schlenkrohr mit 4 g Zinkstaub versetzt. Während der Reaktion wurde durch den einen Ansatz ein langsamer Kohlensäurestrom hindurchgeleitet. Nachdem sich der Zinkstaub gelöst hatte, wurde mit 100 ccm Äther (peroxydfrei) ausgeschüttelt und die Ätherlösung unter Kohlensäure verschlossen stehengelassen. 5 ccm der ätherischen Lösung verbrauchten 3,7 ccm n/10-Jodlösung entsprechend einer Ausbeute von 13% des bereits von Binz und Räth dargestellten *6-Pyridon-3-arsins*.

Als dieser Versuch mit 2,2 g Zinkstaub wiederholt wurde, blieb die Lösung bis zur vollkommenen Umsetzung des Zinkstaubs klar, trübte sich aber beim Stehen, obgleich im Schlenkrohr Zutritt von Luft vollkommen ausgeschlossen war. Nach Zugabe der 2,2 g Zinkstaub verbrauchte 1 ccm der Lösung 14 ccm n/10-Jodlösung entsprechend 70% Reduktion (Arsin gleich 100 gerechnet). Bei weiterer Zugabe von 1 g Zinkstaub stieg die Reduktion auf 87%, bei Zugabe von weiteren 0,5 g auf 92%, bei nochmaliger Zugabe von 0,5 g auf 93%. Diese Lösung wurde sechs Stunden auf 90° erwärmt, dabei entwickelten sich geringe Mengen von Arsenwasserstoff und etwas 5, 3′-Arseno-2, 6′-Pyridon schied sich ab, offenbar durch Kondensation der nicht reduzierten Arsinsäure mit Arsin.

Bei einer Wiederholung der Versuche in schwefelsaurer Lösung wurde wie oben mit 2 g Zinkstaub im Schlenkrohr im Kohlensäurestrom reduziert (Reduktion 70% d. Th.). Dabei schied sich bei weiterem Rühren das bekannte 5, 3′-Arseno-2, 6′-Pyridon ab.

1/100 Mol 6-Pyridon-3-arsinsäure wurde wie oben mit 1 g Zinkstaub reduziert (Ausbeute durch Titration bestimmt gleich 30% d. Th.). Bei Zusatz von 6-Pyridon-3-arsinoxyd zu dieser Lösung schied sich sofort die Arsenoverbindung ab. Dasselbe trat ein, wenn man die Lösung unter Luftabschluß einige Zeit stehenließ.

3-Amino-4-oxy-phenyl-arsin.

1/100 Mol (2,3 g) 3-Amino-4-oxy-phenyl-arsinsäure wurde im Schlenkrohr bei 50° in salzsaurer Lösung mit 1 g Zinkstaub versetzt (Ausbeute jodometrisch gemessen = 33% d. Th.). 1 ccm der wäßrigen Lösung kondensierte sich mit einer Lösung des 6-Pyridon-3-arsinoxyds zu der bekannten 6-Pyridon-3-arseno-1'-(3'-amino-4'-oxy-benzol).

2. Einwirkung von arseniger Säure auf Arsine.

Versuch zur Darstellung von Diarsoniumverbindungen.

1/100 Mol (2,3 g) 3-Amino-4-oxy-phenylarsinsäure gelöst in 30 ccm verdünnter Salzsäure wurden im Schlenkrohr im Kohlensäurestrom unter Rühren mit 4 g Zinkstaub bei einer Temperatur von 50° zum Arsin reduziert. Die Lösung wurde nach kurzem Stehen im Kohlensäurestrom über Glaswolle filtriert und zu einer Lösung von 1,1 g arseniger Säure gegeben, die in 25 ccm 15%iger Salzsäure gelöst war. Der orangegefärbte Niederschlag wurde abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das so dargestellte Chlorhydrat des *3-Amino-4-oxy-diarsenobenzols (1)* ist löslich in Wasser, Natronlauge, Sodalösung und Methylalkohol. In wäßriger Lösung gibt es mit verdünnter Schwefelsäure ein schwerlösliches Sulfat. Ebenso läßt sich die Verbindung durch Zusammenbringen der Komponenten in Äther darstellen. 0,4 g des 3-Amino-4-oxy-phenylarsins in ätherischer Lösung wurden in Kohlensäureatmosphäre zu einer Lösung von 0,44 g Arsentrichlorid in 50 ccm Äther gegeben. Der sofort ausfallende orange Niederschlag wurde nach kurzem Stehen abfiltriert und mit chlorwasserstoffhaltigem Äther gewaschen.

Die Analysen stimmen annähernd auf das Chlorhydrat des *3-Amino-4-oxy-diarsenobenzols (1),* das man auch als Arsoniumchlorid auffassen kann.

0,695 mg Subst.: 0,291 ccm N (20°, 759 mm).
0,1214 g Subst.: 0,1214 g $Mg_2As_2O_7$.
0,1394 g Subst.: 0,0778 g AgCl.

$C_6H_8O_2NClAs_2$	Ber.: N 4,50%;	As 48,2%;	Cl 11,3%.
	Gef.: N 4,87%;	As 47,19%;	Cl 13,8%.

1/100 Mol (2,2 g) 6-Pyridon-3-arsinsäure gelöst in 30 ccm verdünnter Salzsäure wurden im Schlenkrohr unter Rühren im Kohlensäurestrom mit 4 g Zinkstaub bei einer Temperatur von 50°

zum Arsin reduziert. Die klare Lösung wurde mit einer mit Kohlensäure gefüllten Pipette abpipettiert und zu einer Lösung von 1,1 g arseniger Säure in 25 ccm 15%iger Salzsäure gegeben. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Das Chlorhydrat des *6-Oxo-3-diarsenopyridins (2)* ist unlöslich in Wasser. Ebenso wie oben beschrieben, ließ sich die Verbindung durch Zusammengeben der Komponenten in Äther darstellen.

Die Analysen stimmen annähernd auf das Chlorhydrat des *6-Oxo-3-diarsenopyridins. (2)*

8,818 mg Subst.: 0,389 ccm N (20°, 760 mm).
0,1378 g Subst.: 0,1380 g $Mg_2As_2O_7$.
0,1230 g Subst.: 0,0610 g AgCl.

$C_5H_6O_2NClAs_2$	Ber.: N 4,71%;	As 50,5%;	Cl 11,8%.
	Gef.: N 5,13%;	As 48,34%;	Cl 12,27%.

3. Pyridin-3-arsinsäure. (6)

Die Darstellung der als Ausgangsmaterial benutzten *6-Chlorpyridin-3-arsinsäure (3)* kann auf dem Diazowege nach Barth[35]) erfolgen und nach Pieroni[36]) aus 2-Chlor-5-jodpyridin durch Umsetzung mit Trikaliumarsenit. Ich erhielt eine bessere Ausbeute nach dem Verfahren von Scheller[37]).

38,4 g 6-Chlor-3-amino-pyridin wurden in 600 ccm Eisessig und 27 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und nach Zugabe von 2 g Kupferchlorür und 90 g Arsentrichlorid bei 10° mit 21 g Natriumnitrit gelöst, in 36 ccm Wasser diazotiert. Bereits in der Kälte setzte Gasentwicklung ein. Die diazotierte Lösung blieb über Nacht stehen, wurde dann innerhalb von zwei Stunden auf 50° erwärmt, und drei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde vom Natriumchlorid abgesaugt, der Eisessig im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Sodalösung ausgezogen und mit Salzsäure gefällt. Die Reinigung der 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure erfolgte durch Umkristallisieren aus Wasser. Aus der Mutterlauge wurde der Rest in bekannter Weise über die Arsenoverbindung gewonnen.

Schmelzpunkt: 178°, Ausbeute 28 g = 40% d. Th.

---

35) Vgl. Binz und Räth, A. **455,** 127 (1927).
36) Atti della Reale Acad. dei Lincei (6) **5,** 306 (1927); C. **1927,** 3003.
37) l. c.

a) *Darstellung aus 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure durch Enthalogenierung mit Zinkstaub.*

10 g 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure gelöst in 250 ccm 25%iger Schwefelsäure wurden unter Wasserkühlung allmählich mit 10 g Zinkstaub unter kräftigem Rühren im Kohlensäurestrom versetzt. Dabei entsteht, wie aus dem oben Mitgeteilten hervorgeht, ein Gemisch von Pyridin-3-arsin *(4)* und Pyridin-3-arsinsäure *(6)*, so daß man annehmen muß, daß zuerst Enthalogenierung der 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure stattfindet und dann teilweise Reduktion zum Pyridin-3-arsin. Die beiden Komponenten des Gemisches verbinden sich zu dem bekannten 5, 3′-Arseno-pyridin *(5)*, das in Schwefelsäure löslich ist. Zur Isolierung dieser Verbindung wurde die Säure mit Natronlauge abgestumpft und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Nach längerem Rühren wurde die ausgefallene Arsenoverbindung abfiltriert, in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, von geringen Mengen ungelöstem Arsen abfiltriert und die Arsenoverbindung mit Ammoniak ausgefällt. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsikkator betrug die Ausbeute 2,5 g der Theorie.

0,1934 g Subst.: 0,1956 g $Mg_2As_2O_7$.
$(C_5H_4NAs)_2$ Ber.: As 49,02%.
Gef.: As 48,82%.

Die Arsenoverbindung wurde mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Die mit Tierkohle geklärte Lösung wurde im Vakuum eingeengt und im Exsikkator zur Kristallisation stehengelassen. Schmelzpunkt: 148°, Ausbeute 1 g = 12% der Theorie bezogen auf 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure.

Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol unter Zusatz von etwas Methanol schmilzt die Pyridin-3-arsinsäure bei 154° im Gegensatz zu den Angaben von Binz, Räth und Ganthe (l. c.) und in annähernder Übereinstimmung mit Mc Cleland und Wilson (l. c.), die den Schmelzpunkt bei 158—159° fanden.

Eine bessere Ausbeute ergab folgender Versuch: Zu einer Lösung von 4 g 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure in 200 ccm 10%iger Schwefelsäure wurden unter Zusatz von Eis 10 g Zinkstaub eingetragen und bei Zimmertemperatur eine Stunde gerührt. Dabei entstand ein Gemisch von Pyridin-3-arsinsäure und Pyridin-3-arsin, falls eine filtrierte Probe bei vorsichtigem Erwärmen nach Zusatz von Natriumhypophosphit klar blieb. Offenbar reduziert das vorhandene Arsin etwa unveränderte 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure nicht zur Arsenoverbindung, denn das 5, 3′-Arseno-2, 6′-dichlor-

pyridin ist bekanntlich in Säuren unlöslich und müßte dabei ausfallen. Sobald die Probe klar blieb, wurde vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert und die Lösung unter Eiskühlung mit Ammoniak alkalisch gemacht. Die ausfallende Arsenoverbindung wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 2 g = 77% der Theorie.

b) *Elektrolytische Reduktion und Enthalogenierung der 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure.*

Zur elektrolytischen Reduktion der 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure wurden Bleielektroden verwendet, wobei die Anode durch eine Tonzelle von der Kathodenflüssigkeit getrennt wurde. Diese bestand aus einer Suspension von 4 g 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure in 200 ccm 10%iger Schwefelsäure. Reduziert wurde bei einer Spannung von 6 Volt und einer Stromdichte von 0,1 Ampère pro qcm. Nach ca. 3 Stunden war die Lösung klar und somit die Reduktion zum 5, 3'-Arsenopyridin beendet. Nun wurde ammoniakalisch gemacht und die Arsenoverbindung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 1,7 g = 68% der Theorie.

0,2074 g Subst.: 0,2052 g $Mg_2As_2O_7$.
6,338 mg Subst.: 0,4743 ccm N (17°, 755 mm).
$(C_5H_4NAs)_2$ Ber.: As 49,02%; N 9,15%.
Gef.: As 47,86%; N 8,75%.
As: N = 1:1.

c) *Versuch zur Darstellung der Pyridin-3-arsinsäure durch katalytische Reduktion und Enthalogenierung der 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure.*

5 g 6-Chlor-pyridin-3-arsinsäure in 250 ccm Methanol gelöst, wurden mit 1 g Palladiumhydroxyd-Bariumsulfat-Katalysator [38]) im Wasserstoffstrom geschüttelt. Die Lösung nahm etwa 20 ccm Wasserstoff auf, die offenbar zur Reduktion des Katalysators dienten. Nach Zugabe von weiterem 1 g Katalysator trat derselbe Wasserstoffverbrauch ein. Schließlich wurde die Lösung filtriert und noch einmal mit 1 g Katalysator im Wasserstoffstrom mit gleichem Ergebnis geschüttelt. Das Arsen wirkt offenbar vergiftend auf den Katalysator. Zwar ist Arsen ein bekanntes Katalysatorgift, aber in einem Patent von C. F. Boehringer u. Söhne [39]) wird das Gelingen ähnlicher Reaktionen in der Benzolreihe behauptet.

38) Schmidt, B. **52**, 409 (1919).
39) DRP. 286 547, C. **1915**, II, 731.

4. 3-Amino-pyridin. (8)

Darstellung aus 6-Chlor-3-nitro-pyridin (7) mit Zinkstaub.

2 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin (technisches Produkt) in 100 ccm 16%iger Schwefelsäure wurden nach dem Eintragen von 5 g Zinkstaub 8 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde vom unverbrauchten Zinkstaub abgesaugt und das Filtrat auf 200 ccm aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung gaben bei Fällung mit Silbernitrat

0,4560 g AgCl.
Ber.: 0,110 g Cl.
Gef.: 0,112 g Cl.

Dieser Vorversuch zeigte also, daß eine vollkommene Enthalogenierung stattgefunden hatte.

Nunmehr wurden 5 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin in 100 ccm 30%iger Schwefelsäure nach Eintragen von 8 g Zinkstaub 8 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, vom unverbrauchten Zinkstaub abfiltriert und nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers verblieb ein brauner öliger Rückstand, der allmählich kristallin erstarrte, und nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin weiße Blättchen vom Schmelzpunkt (64°) des 3-Aminopyridin ergab.

Ausbeute: 1,3 g = 43% der Theorie.

Ein Versuch in methanolischer Lösung verlief folgendermaßen: 5 g 6-Chlor-3-nitropyridin wurden in 200 ccm Methanol gelöst und mit 100 ccm 30%iger Schwefelsäure versetzt. Nach dem Eintragen von 8 g Zinkstaub wurde unter Erwärmen 5 Stunden gerührt, nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende 3-Amino-pyridin wurde aus Benzol-Ligroin umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 64°. Ausbeute: 1,2 g = 40% der Theorie.

Die Ausbeute blieb also die gleiche, obwohl durch Zugabe von Methanol die Löslichkeit des 6-Chlor-3-nitropyridins erhöht worden war.

Darstellung aus 6-Chlor-3-amino-pyridin durch Enthalogenierung mit Zinkstaub.

2 g 6-Chlor-3-amino-pyridin, dargestellt durch Reduktion von 6-Chlor-3-nitropyridin mit Eisen nach P i e r o n i und H a u p t [40])

40) l. c.

in 100 ccm 16%iger Schwefelsäure gelöst, wurden unter Rühren langsam mit 5 g Zinkstaub versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, vom unverbrauchten Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat auf 200 ccm aufgefüllt.

Aus 50 ccm ergaben sich

0,5518 g AgCl.
Ber.: 0,137 g Cl.
Gef.: 0,136 g Cl.

Auch bei diesem Verfahren war also die Enthalogenierung eine vollkommene.

Daraufhin wurde eine Lösung von 10 g 6-Chlor-3-aminopyridin in 200 ccm 30%iger Schwefelsäure nach dem Eintragen von 12 g Zinkstaub 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, vom unverbrauchten Zinkstaub abfiltriert und nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers verblieb ein brauner öliger Rückstand, der nach einiger Zeit kristallinisch erstarrte und aus Benzol-Ligroin umkristallisiert sich als *3-Aminopyridin* vom Schmelzpunkt 64° erwies.

Ausbeute: 3,2 g = 44% der Theorie.

Bei einem zweiten Versuch wurde ohne Erwärmen gearbeitet: 6,5 g 6-Chlor-3-amino-pyridin wurden in 200 ccm 16%iger Schwefelsäure gelöst und unter Rühren langsam 8 g Zinkstaub hinzugegeben. Nach fünfstündigem Rühren wurde abfiltriert, das Filtrat alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers verblieben gelbliche Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol den Schmelzpunkt des 6-Chlor-3-aminopyridins (83°) ergaben.

Ausbeute: 4,5 g = 70% der Theorie.

In der Kälte fand also keine Chlorabspaltung statt und reines 6-Chlor-3-aminopyridin wurde zurückgewonnen.

Elektrolytische Reduktion und Enthalogenierung von 6-Chlor-3-nitro-pyridin.

1. Versuch.

Als Kathode wurde ein Kupferblech verwendet, als Anode eine Kohle, die durch ein Tondiaphragma von der Kathodenflüssigkeit getrennt war. Elektrolysiert wurde bei 75° eine Suspension von 5 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin in 200 ccm 20%iger Schwefelsäure bei einer Spannung von 9 Volt, einer Kathodenfläche von 120 qcm und einer

Stromdichte von 2,5 Ampère pro qdcm. Nach 3 Stunden wurde die Reduktion beendet, die Lösung nach dem Erkalten alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers verblieben 1,9 g Rohprodukt, das aus Benzol umkristallisiert wurde und nach der Analyse ein Gemisch von 93% 6-Chlor-3-amino-pyridin und 7% 3-Amino-pyridin war.

0,1474 g Subst.: 0,1512 g AgCl.
$C_5H_5N_2Cl$ Ber.: Cl 27,34%.
Gef.: Cl 25,37%.

Bei einem 2. Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen ohne Erwärmen gearbeitet. Die Ausbeute betrug hier 1,2 g = 53% der Theorie. Der Schmelzpunkt wurde nach dem Umkristallisieren aus Toluol bei 83° gefunden. In der Kälte fand also keine Chlorabspaltung statt, sondern nur eine Reduktion der Nitrogruppe und 6-Chlor-3-aminopyridin wurde erhalten.

Das gleiche ergab sich bei Verwendung einer *Zinnkathode*. Als Anode wurde wieder eine Kohle im Tondiaphragma benutzt. Elektrolysiert wurde unter Wasserkühlung und Rühren eine Lösung von 5 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin in 600 ccm Methanol und 400 ccm 18%iger Salzsäure. Bei einer Spannung von 11 Volt und 30 qcm Kathodenfläche war die Stromdichte 15 Ampère pro qdcm. Nach einer Stunde wurde die Reaktion beendet, die Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Soda verrieben und mit Äther ausgezogen. Nach Abdampfen des Äthers verblieb ziemlich reines 6-Chlor-3-aminopyridin in einer Ausbeute von 2,7 g = 70% der Theorie.

Ein Versuch an einer *Zinkkathode* ergab folgendes:

Eine Lösung von 7,5 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin in 600 ccm Methanol und 1400 ccm 13%iger Schwefelsäure wurde an einem Zinkblech von 100 qcm Oberfläche, das durch ein Tondiaphragma von der Kohleanode getrennt war, bei einer Spannung von 5 bis 11 Volt und einer Stromdichte von 4 Ampère pro qdcm 4 Stunden elektrolytisch reduziert. Dann wurde die Säure mit Natronlauge abgestumpft, die Lösung im Vakuum bis auf 100 ccm eingeengt, mit Pottasche gesättigt und ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers verblieben 3 g eines Rohproduktes, das aus Benzol umkristallisiert wurde und der Analyse nach aus 85% 6-Chlor-3-amino-pyridin und 15% 3-Amino-pyridin bestand.

0,3155 g Subst.: 0,2970 g AgCl.
$C_5H_5N_2Cl$ Ber.: Cl 27,34%.
Gef.: Cl 23,29%.

Um festzustellen, wieviel von dem entwickelten Wasserstoff tatsächlich zur Reduktion verbraucht wurde, machte ich nach den Angaben von Tafel[41]) folgenden Versuch: Unter vollkommen gleichen Versuchsbedingungen wurden zwei Lösungen A und B elektrolysiert. Als Kathoden wurden Zinnstangen, als Anoden Kohlestäbe verwendet. Die Kathoden wurden durch Tonzellen, die mit den Kathodenflüssigkeiten A und B gefüllt waren, von den Kathoden getrennt. Diese Tonzellen wurden mit dreifach durchbohrten Gummistopfen dicht verschlossen. Durch die eine Öffnung wurde die Kathode geführt, durch die zweite ein Zuleitungsrohr zu den Büretten, an denen die Menge des verbrauchten Wasserstoffs abgelesen werden sollte. Durch die dritte Öffnung wurde ein Ableitungsrohr für den nichtverbrauchten Wasserstoff geführt, das während der Ablesungen mit einem Hahn geschlossen wurde. Verwendet wurde als Kathodenflüssigkeit A eine Lösung von 5 g 6-Chlor-3-nitropyridin in 320 ccm Methanol und 80 ccm konzentrierter Salzssäure, als Kathodenflüssigkeit B eine Lösung von 320 ccm Methanol und 80 ccm konzentrierter Salzsäure und als Anodenflüssigkeit in beiden Fällen 10%ige Salzsäure. Die Zinnkathoden A und B hatten die gleiche Oberfläche von 30 qcm.

Die Reduktion wurde unter Hintereinanderschaltung der Reduktionszelle A und der Vergleichszelle B bei 11,4 Volt Spannung und einer Stromdichte von 15 Ampère pro qdcm ausgeführt. Alle 5 Minuten wurde der entwickelte Wasserstoff für 1 Minute in den beiden Büretten aufgefangen und mit Hilfe eines Niveaugefäßes das Volumen abgelesen. Die Differenz der beiden Ablesungen, B—A, ergab die für die Reduktion von 6-Chlor-3-amino-pyridin verbrauchte Menge Wasserstoff. Es wurde so lange elektrolysiert, bis praktisch beide Lösungen die gleiche Wasserstoffmenge in der Minute lieferten. Nach den in der Tabelle angegebenen Zahlen wurden 37% des entwickelten Wasserstoffs zur Reduktion verwandt.

Zur Reduktion von 1 Mol (158,6) 6-Chlor-3-nitro-pyridin zum 6-Chlor-3-amino-pyridin sind 6 Atome Wasserstoff erforderlich $= 6 \cdot 96\,500$ Coulomb. Zur Reduktion von 5 g 6-Chlor-3-nitropyridin sind dann

$$\frac{6 \cdot 96\,500}{158} \cdot 5 \text{ Coulomb} = \frac{6 \cdot 96\,500}{158 \cdot 3\,600} 5 = 5{,}06 \text{ Ampèrestunden}$$

erforderlich.

41) B. **33**, 2209 (1900).

Die Elektrolyse lief 2 Stunden 15 Minuten. Da bei einer Stromstärke von 5,2 Ampère gearbeitet wurde, wurden

$$\frac{2{,}25 \cdot 5{,}2 \cdot 37}{100} = 4{,}3 \text{ Ampèrestunden}$$

verbraucht, das heißt, es wurde so viel Wasserstoff zur Reduktion aufgenommen, daß maximal 84% des 6-Chlor-3-nitro-pyridins in 6-Chlor-3-amino-pyridin übergeführt werden konnten.

Nach Aufarbeiten des Elektrolysats wurden 2,6 g 6-Chlor-3-amino-pyridin vom Schmelzpunkt 83° erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 70% der Theorie.

Versuch 1.

Elektrolytische Reduktion an Zinnkathoden.

Zeit	Durch Elektrolyse erhaltener Wasserstoff in ccm		Zur Reduktion verbrauchter Wasserstoff in	Verbrauchter Wasserstoff in
	Kathodenraum A	Kathodenraum B	ccm	%
3,15	16,2	47,8	31,6	66
3,20	12,0	47,0	45,0	96,0
3,25	11,9	45,8	43,9	96
3,30	12,2	61,7	49,5	75,5
3,35	—	—	—	—
3,40	17,0	54,2	37,2	68,8
3,45	15,0	59,5	34,2	58
3,50	21,0	54,0	33,0	61
3,55	22,2	52,8	30,6	58,2
4,00	24,0	58,0	34,0	59,3
4,05	25,9	48,3	22,4	47
4,10	30,0	45,7	15,7	34
4,15	29,6	46,2	16,6	33,6
4,20	31,2	47,2	16,0	33,8
4,25	33,0	48,0	15,0	31,5
4,30	35,2	48,0	12,8	21,7
4,35	37,8	49,4	11,6	23,5
4,40	38,0	47,5	9,5	20
4,45	41,0	50,0	9,0	18
4,50	43,6	51,0	7,4	14,4
4,55	43,0	49,0	6,0	12,2
5,00	44,5	50,0	5,5	11
5,05	46,5	51,6	5,0	9,7
5,10	48,0	52,0	4,0	7,7
5,15	46,0	50,0	4,0	8
5,20	48,0	51,0	3,0	5,8
5,25	48,0	50,0	2,0	4
5,30	47,0	49,0	2,0	4
				1058 : 28 = 37%

Dieser Versuch wurde bei gleicher Versuchsanordnung wiederholt, nur wurden dieses Mal Bleikathoden von 100 qcm Oberfläche und Bleianoden verwendet und bei 80° gearbeitet. Als Kathodenflüssigkeit A wurden 5 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin in 300 ccm 30%iger Schwefelsäure und als Kathodenflüssigkeit B 300 ccm 30%iger Schwefelsäure angewandt. Die Anodenflüssigkeiten bestanden aus gleichen Mengen 20%iger Schwefelsäure. Die Stromdichte betrug 9 Ampère pro qdcm, die Spannung 9 Volt.

Versuch 2.

Elektrolytische Reduktion an Bleikathoden.

Zeit	Durch Elektrolyse erhaltener Wasserstoff in ccm		Zur Reduktion verbrauchter Wasserstoff in	Verbrauchter Wasserstoff in
	Kathodenraum B	Kathodenraum A	ccm	%
4,15	84,0	20,5	63,5	75,5
4,20	86,0	29,0	57,0	66,5
4,25	83,0	36,0	47,0	57,0
4,30	82,0	40,8	41,2	50,3
4,35	—	—	—	—
4,40	83,8	50,1	33,7	40,1
4,45	88,0	55,0	33,0	38,0
4,50	92,5	59,0	33,5	36,2
4,55	95,6	61,0	34,6	36,2
5,00	86,5	58,2	22,3	25,8
5,05	—	—	—	—
5,10	—	—	—	—
5,15	—	—	—	—
5,20	—	—	—	—
5,25	89,0	54,8	34,2	38,3
5,30	87,0	68,0	19,0	22,0
5,35	84,0	70,0	14,0	16,6
5,40	83,0	72,2	10,8	13,0
5,45	82,0	71,0	11,0	13,4
5,50	77,8	70,2	7,6	9,7
5,55	—	—	—	—
6,00	—	—	—	—
6,05	77,0	65,5	11,5	14,9
6,10	79,7	72,4	7,3	9,2
6,15	80,2	73,0	7,2	9,0
6,20	79,0	74,0	5,0	6,6
6,25	78,0	75,0	3,0	3,8
6,30	77,1	77,5	0,6	1,3

583,4 : 21 = 27,8% im Durchschnitt

Der durchschnittliche Verbrauch betrug 27,8% des entwickelten Wasserstoffs. Elektrolysiert wurde 150 Minuten, das entspricht bei einer Stromstärke von 9 Ampère 22,5 Ampèrestunden. Zur Reduktion wurden somit

$$\frac{22{,}5 \cdot 27{,}8}{100} = 6{,}25 \text{ Ampèrestunden}$$

gebraucht.

Zur Reduktion von 5 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin zu 6-Chlor-3-amino-pyridin sind, wie beim vorigen Versuch berechnet ist, nur 5,09 Ampèrestunden erforderlich. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim vorigen Versuch. Beim alkalisch machen trat Verfärbung auf. Als einziges Produkt der Reaktion wurde 1 g 25% der Theorie 6-Chlor-3-amino-pyridin vom Schmelzpunkt 83° erhalten. Da der Stromverbrauch den theoretischen um 1,16 Ampèrestunden übertrifft, muß angenommen werden, daß Kernhydrierung eintrat.

Dieses Ergebnis entspricht der aus der Literatur bekannten elektrolytischen Reduktion von Pyridin zum Piperidin an Bleikathoden [42]).

Katalytische Reduktion und Enthalogenierung von 6-Chlor-3-nitro-pyridin mit Palladium-Mohr.

10 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin wurden in 700 ccm Äthanol gelöst und mit 0,5 g käuflichem Palladium-Mohr im Wasserstoffstrom geschüttelt. Die Lösung nahm 3,7 l Wasserstoff auf. Eine weitere Wasserstoffaufnahme erfolgte nicht, obwohl die Reduktion zum 3-Amino-pyridin 5,7 l Wasserstoff, zum 6-Chlor-3-amino-pyridin 4,2 l Wasserstoff erfordern würde. Während der Reduktion fiel ein Niederschlag aus. Nach Beendigung des Versuches wurde dieser mit dem Katalysator abgesaugt und durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. Er war unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Die Analyse ergab 2, 6'-Dichlor-5, 3'-azoxy-pyridin. *(9)*

Schmelzpunkt: 188°, Ausbeute: 2,6 g = 16% der Theorie.

3,865 mg Subst.: 6,416 mg CO_2; 1,042 mg H_2O.
0,1333 g Subst.: 0,1439 g AgCl.
5,930 mg Subst.: 1,038 ccm N (21°, 766 mm).

$C_{10}H_6N_4OCl_2$	Ber.:	C 44,77;	H 2,24;	N 20,89;	Cl 26,12%.
	Gef.:	C 45,27;	H 2,99;	N 20,48;	Cl 26,77%.

42) Merck, DRP. 104 664; C. **1899, II,** 982.

Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, von etwas ungelöster Azoxyverbindung abfiltriert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers verblieb eine gelbe kristalline Substanz, die aus Toluol umgelöst wurde. Die Analyse ergab 6-Chlor-3-amino-pyridin.

Schmelzpunkt: 82—83°, Ausbeute: 1,7 g = 21% der Theorie.
4,554 mg Subs.: 0,8516 ccm N (20°, 766 mm)
$C_5H_5N_2Cl$ Ber.: N 21,87%.
Gef.: N 21,96%.

Nach dem Ausäthern wurde das Filtrat mit Kaliumkarbonat gesättigt und nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers verblieb eine braun-rote, ölige Substanz, die bald kristallin erstarrte und nach dem Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt des 3-Amino-pyridins (64°) aufwies.

Ausbeute: 1,4 g = 23,5% der Theorie.

5,733 mg Subst: 1,455 ccm N (20°, 766 mm).
$C_5H_6N_2$ Ber.: N 29,78%.
Gef.: N 29,80%.

Das Gesamtergebnis war also die gleichzeitige Bildung von 16% 2, 6'-Dichlor-5, 3'-azoxy-pyridin, 21% 6-Chlor-3-amino-pyridin, 23,5% 3-Amino-pyridin.

Katalytische Reduktion und Enthalogenierung von 6-Chlor-3-nitro-pyridin mit Palladiumhydroxyd-Calciumkarbonat.

25 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin in 250 ccm Methanol suspendiert, wurden mit 0,5 g Palladiumhydroxyd-calciumkarbonat Katalysator [43]) im Wasserstoffstrom geschüttelt. Innerhalb von 40 Minuten wurde 1 l Wasserstoff verbraucht. Nach erneuter Zugabe von 1 g Katalysator verbrauchte die Lösung im Laufe von 4 Stunden unter starker Selbsterwärmung noch 11,5 l Wasserstoff. An diesem Punkt kam die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand und konnte auch durch Zugabe von frischem Katalysator nicht wieder in Gang gebracht werden. Fügte man aber 2 g Katalysator und 17 ccm 40%ige Natronlauge zu, so nahm die Lösung noch 2 l Wasserstoff auf, also insgesamt annähernd die für die Reduktion und Enthalogenierung theoretisch erforderliche Menge und kam man dann endgültig zum Stillstand. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, die

43) Busch und Stöwe, l. c.

Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Nach Abdampfen des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Unter 12 mm Druck ging bei 131—132° ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das sofort erstarrte und sich nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin als 3-Amino-pyridin vom Schmelzpunkt 64° erwies. Ausbeute: 13,8 g = 93% der Theorie.

3,917 mg Subst.: 9,209 mg CO_2; 2,320 mg H_2O.
0,0913 g Subst.: 0,2333 ccm N (20°; 760 mm).
$C_5H_6N_2$ Ber.: C 63,83%; H 6,38%; N 29,78%.
Gef.: C 64,12%; H 6,63%; N 29,77%.

Bei einem Versuch mit 158 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin, suspendiert in 800 ccm Methanol, war die Reaktion nach 5 Stunden beendet und 3-Amino-pyridin konnte in einer Ausbeute von 90% der Theorie gewonnen werden.

Katalytische Enthalogenierung von 6-Chlor-3-amino-pyridin.

12,8 g 6-Chlor-3-amino-pyridin gelöst in 150 ccm Methanol und 10 ccm 40%iger Natronlauge wurden mit 1 g Palladiumhydroxyd-Calciumkarbonat-Katalysator im Wasserstoffstrom geschüttelt. Nach Aufnahme von 2,1 l Wasserstoff kam die Reaktion zum Stillstand. Es wurde vom Katalysator abgesaugt, das Methanol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Nach Abdampfen des Äthers destillierte unter 12 mm Druck bei 131—132° das 3-Amino-pyridin über.

Ausbeute: 8,1 g = 86% der Theorie.

Katalytische Enthalogenierung von 2-Chlor-3-amino-pyridin.

Das Ausgangsmaterial wurde aus 2-Chlor-3-nitro-pyridin nach der Reduktionsmethode von Pieroni und Haupt [44]) mit Eisenpulver und Essigsäure dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzin zeigte das 2-Chlor-3-amino-pyridin einen Schmelzpunkt von 80 bis 81°. Die Ausbeute war annähernd theoretisch .

0,1392 g Subst.: 0,1550 g AgCl.
5,473 mg Subst.: 1,0192 ccm N (19°, 748 mm).
$C_5H_5N_2Cl$ Ber.: Cl 27,34%; N 21,87%.
Gef.: Cl 27,54%; N 21,43%.

26 g 2-Chlor-3-amino-pyridin wurden in 1000 ccm Methanol gelöst und mit 5 g Palladiumhydroxyd-Bariumsulfat-Katalysator im Wasserstoffstrom geschüttelt. Nach Aufnahme von 4,4 l Wasser-

44) l. c.

stoff war die Reaktion beendet. Es wurde vom Katalysator abgesaugt, mit der berechneten Menge methanolischer Natronlauge neutralisiert und die Lösung in bekannter Weise aufgearbeitet. Es verblieb 3-Amino-pyridin in fast theoretischer Ausbeute.

Katalytische Enthalogenierung von 6-Brom-3-amino-pyridin.

8,5 g 6-Brom-3-amino-pyridin [45]) wurden in 150 ccm Methanol und 5 ccm 40%iger Natronlauge gelöst und mit 1,5 g Palladiumhydroxyd-calciumkarbonat-Katalysator im Wasserstoffstrom geschüttelt. Nach Aufnahme von 1,7 l Wasserstoff war die Reaktion beendet und die vom Katalysator abgesaugte Flüssigkeit wurde in bekannter Weise aufgearbeitet. Es ergab sich 3-Amino-pyridin in einer Ausbeute von 4,1 g = 89% der Theorie.

Reduktion und Enthalogenierung von 6-Chlor-3-nitro-pyridin mit Nickel als Katalysator.

20 g basisches Nickelkarbonat wurden im Wasserstoffstrom bei 300° nach Kelber (l. c.) reduziert. Das entstandene Nickel wurde sofort nach der Darstellung zu einer auf 50° erwärmten Lösung von 7,9 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin und 2 g Ätznatron in 400 ccm Methanol gegeben und im Wasserstoffstrom geschüttelt. Die Lösung nahm im Laufe von 120 Stunden 4,3 l Wasserstoff auf. Dann wurde vom Katalysator abgesaugt und die Lösung im Vakuum eingedampft. Der mit Äther aufgenommene Rückstand wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Bei 12 mm Druck destillierte bei 131—132° das 3-Amino-pyridin über, das aus Benzol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 2,9 g = 62% der Theorie.
4,609 mg Subst.: 1,195 ccm N (24°, 753 mm).
$C_5H_6N_2$ Ber.: N 29,78%.
Gef.: N 29,63%.

Katalytische Enthalogenierung von 6-Chlor-3-amino-pyridin mit Nickel.

10 g basisches Nickelkarbonat wurden im Wasserstoffstrom bei 300° reduziert und das entstandene Nickel sofort nach der Darstellung zu einer Lösung von 2,3 g 6-Chlor-3-amino-pyridin und 1,1 g Ätzkali in 400 ccm Methanol gegeben und im Wasser-

45) Darstellung siehe Dissertation Niculescu, Halle 1928.

stoffstrom geschüttelt. Im Laufe von 12 Stunden nahm die Lösung 500 ccm Wasserstoff auf. Dann wurde vom Katalysator abgesaugt und die Lösung, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Es ergab sich 3-Amino-pyridin in nahezu theoretischer Ausbeute.

6-Methoxy-3-amino-pyridin. (10)

7,9 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin, gelöst in 500 ccm Methanol und 20 ccm 10%iger Natronlauge, wurden mit 1,5 g Palladiumhydroxyd-Calciumkarbonat im Wasserstoffstrom geschüttelt. Zur Darstellung von 3-Amino-pyridin sind 4,8 l Wasserstoff erforderlich, doch wurden nur 3,2 l Wasserstoff aufgenommen. Nach 2 Stunden war die Reaktion beendet. Die Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Äther ausgezogen und mit Wasser aufgenommen. Die wäßrige Lösung wurde mit Kaliumkarbonat gesättigt und nochmals ausgeäthert. Nach dem Auffüllen der wäßrigen Lösung auf 200 ccm ergaben 100 ccm

3,545 g AgCl.
Ber.: Cl 1,75 g.
Gef.: Cl 1,754 g.

Die Enthalogenierung war also vollkommen.

Die ätherische Lösung gab beim Eindampfen einen rotbraunen öligen Rückstand, der nicht erstarrte und unter 14 mm Druck bei 135° als hellgelbes Öl überging, das sich an der Luft allmählich verfärbte. Die Analyse ergab *6-Methoxy-3-amino-pyridin.* Ausbeute: 5 g = 90% der Theorie.

4,933 mg Subst.: 10,500 mg CO_2; 2,910 mg H_2O.
3,474 mg Subst.: 0,671 ccm N (22,5°, 763 mm).
$C_6H_8ON_2$ Ber.: C 58,06%; H 6,45%; N 22,58%.
Gef.: C 58,05%; H 6,60%; N 22,40%.

Der Versuch wurde wiederholt mit 48 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin, suspendiert in 600 ccm Methanol, 30 ccm 40%iger Natronlauge und 4 g Katalysator. Es wurden 20,5 l Wasserstoff aufgenommen. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Die Ausbeute betrug 28 g = 71% der Theorie.

Bei einem dritten Versuch mit 158 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin in 1500 ccm 2,7%iger methanolischer Natronlauge betrug die Ausbeute 117 g = 94% der Theorie.

6-Äthoxy-3-amino-pyridin. (11)

7,9 g 6-Chlor-3-nitro-pyridin in einer Lösung von 2 g Ätznatron in 250 ccm Äthylalkohol suspendiert, wurden mit 1,5 g

Palladiumhydroxyd-Calciumkarbonat im Wasserstoffstrom geschüttelt. Die Lösung nahm 4,2 l Wasserstoff auf. Dann wurde filtriert, im Vakuum zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Das nach Abdampfen des Äthers verbleibende 6-Äthoxy-3-amino-pyridin destillierte unter 11 mm Druck bei 123—124°. Nach dem Umkristallisieren aus Benzin zeigte das 6-Äthoxy-3-amino-pyridin den Schmelzpunkt von 70°.

Ausbeute: 4,6 g = 66,6% der Theorie.

3,499 mg Subst.: 7,767 mg CO_2; 2,337 mg H_2O.
4,593 mg Subst.: 0,8163 ccm N (21°, 762 mm).
$C_7H_{10}ON_2$ Ber.: C 60,87%; H 7,24%; N 20,29%.
Gef.: C 60,54%; H 7,47%; N 20,69%.

2-Methoxy-3-amino-pyridin.

8,5 g 2-Chlor-3-nitro-pyridin in einer Lösung von 3,2 g Ätznatron in 500 ccm Methanol wurden mit 1,5 g Palladiumhydroxyd-Calciumkarbonat im Wasserstoffstrom geschüttelt. In 1½ Stunden nahm die Lösung 4,4 l Wasserstoff auf, wurde dann filtriert, im Vakuum vom Methanol befreit und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Nach Abdampfen des Äthers destillierte unter 13 mm Druck bei 116—118° das 2-Methoxy-3-amino-pyridin, welches zu langen Nadeln erstarrte. Schmelzpunkt: 69°, Ausbeute: 5 g = 75% der Theorie.

4,872 mg Subst.: 10,340 mg CO_2; 2,880 mg H_2O.
1,901 mg Subst.: 0,383 ccm N; (23°, 757 mm).
$C_6H_8ON_2$ Ber.: C 58,06%; H 6,45%; N 22,58%.
Gef.: C 57,88%; H 6,61%; N 23,14%.

Katalytische Reduktion von o- und p-Chlor-nitro-benzol.

Eine Lösung von 7,9 g p-Chlor-nitro-benzol und 2 g Ätznatron in 150 ccm Methanol wurden mit 1,5 g Palladiumhydroxyd-calciumkarbonat im Wasserstoffstrom geschüttelt. Die Lösung nahm 4,8 l Wasserstoff auf. Nach dem Absaugen vom Katalysator wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das zurückbleibende *Anilin* im Vakuum destilliert.

$Kp_{14} = 73°$. Ausbeute: 3,9 g = 83% der Theorie.

Ein gleicher Versuch mit o-Chlor-nitro-benzol zeigte dasselbe Ergebnis.

Katalytische Reduktion von 6-Chlor-8-nitro-chinolin.

Eine Lösung von 10 g 6-Chlor-8-nitro-chinolin (durch Vermittlung von A. Binz von der J. G. Farbenindustrie, Werk Elberfeld, freundlichst überlassen) und 2 g Ätznatron in 300 ccm Methanol wurde mit 1,5 g Palladiumhydroxyd-calciumkarbonat im Wasserstoffstrom geschüttelt. Die Lösung nahm 4,5 l Wasserstoff auf. Dann wurde vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Nach Abdampfen des Äthers verblieb ziemlich reines *8-Amino-chinolin,* das aus Ligroin umkristallisiert wurde. Schmelzpunkt: 70°, Ausbeute: 6,8 g = 98,5% der Theorie.

3-Anhydro-formaldehyd-amino-pyridin. (12)

1. 10 g 3-Aminopyridin und 2,5 g Kaliumhydroxyd in 2,7 g Alkohol gelöst, wurden auf 100° erhitzt und unter ständigem Schütteln mit 4,1 g 40%iger Formaldehydlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch einige Zeit erhitzt, nach dem Erkalten filtriert und der Rückstand aus Xylol umkristallisiert. Es bildeten sich weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 180°, die sich nach der Analyse als 3-Anhydroformaldehyd-amino-pyridin erwiesen.

Ausbeute: 5,1 g = 58,4% der Theorie.

4,770 mg Subst.: 1,0956 ccm N (18°, 751 mm).
3,027 mg Subst.: 7,515 mg CO_2; 1,584 mg H_2O.
$C_6H_6N_2$ Ber.: C 67,92%; H 5,66%; N 26,41%.
Gef.: C 67,71%; H 5,85%; N 26,62%.

2. 5 g 3-Amino-pyridin wurden in 2,1 g 40%iger Formaldehydlösung gelöst. Nach einiger Zeit erwärmte sich die Lösung und erstarrte zu einem Kristallbrei. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Xylol ergab sich in nahezu quantitativer Ausbeute 3-Anhydroformaldehyd-amino-pyridin vom Schmelzpunkt 180°.

3. 10 g 3-Amino-pyridin in 1 l Wasser gelöst und mit Eis gekühlt, wurden mit 3,8 g 42%iger Formaldehydlösung versetzt und dann stehengelassen. Allmählich trübte sich die Lösung und ein gelblicher Niederschlag fiel aus, der nach dem Umkristallisieren aus Xylol den Schmelzpunkt des 3-Anhydroformaldehyd-amino-pyridins (180°) zeigte.

Ausbeute: 3,5 g = 31% der Theorie.

Beim Einengen des Filtrats wurden weitere 4,5 g = 40,2% erhalten.

3-Dimethylamino-pyridin. (13)

9,4 g 3-Amino-pyridin in 200 ccm 1/n-Schwefelsäure und 70 g 10%iger Formaldehydlösung gelöst, wurden auf dem Wasserbad auf 40° erhitzt und unter Rühren langsam mit 40 g Zinkstaub versetzt, wobei die Temperatur auf 75—80° stieg. Bei dieser Temperatur wurde nach dem Eintragen von Zinkstaub noch 1 Stunde gerührt, dann nach dem Abkühlen vom unverbrauchten Zinkstaub abfiltriert, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Benzols wurde im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 12 mm ging bei 108 bis 110° das 3-Dimethyl-amino-pyridin als hellgelbe Flüssigkeit über.

Ausbeute: 5,5 g = 45% der Theorie.
0,1261 g Subst.: 0,3191 g CO_2; 0,0935 g H_2O.
0,1212 g Subst.: 24,05 ccm N (16°, 749 mm).
$C_7H_{10}N_2$ Ber.: C 68,85%; H 8,19%; N 22,95%.
Gef.: C 69,01%; H 8,30%; N 23,01%.

Es ist leicht löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Im Gegensatz zum Dimethylanilin kuppelt es nicht mit diazotierter Sulfanilsäure. Ebenso blieben Versuche, 3-Dimethyl-amino-pyridin mit Natriumnitrit in saurer Lösung zu nitrosieren, ohne Erfolg.

1 g 3-Dimethyl-amino-pyridin in Äther gelöst, wurde mit ätherischer Salzsäure versetzt. Dabei fiel das Dichlorhydrat als weißer, sehr hygroskopischer Körper vom Schmelzpunkt 143° aus.

0,1084 g Subst.: 0,1566 g AgCl.
$C_7H_{10}N_2 \cdot 2$ HCl Ber.: Cl 36,08%.
Gef.: Cl 35,74%.

In wäßriger Lösung ergab die Prüfung an der Maus
Dos. tol. 0,1 mg pro g.
Dos. tox. 0,125 mg pro g.

Diese Arbeit ist im Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Arthur B i n z ausgeführt worden.

Herrn Prof. Dr. Binz und Herrn Dr.-Ing. Otto von Schickh bin ich für das wohlwollende Interesse und die weitgehende Unterstützung, die sie meiner Arbeit zuteil werden ließen, zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 19. Juni 1908 wurde ich, Margret Gehring, Tochter des Regierungsbauoberinspektors Friedrich Gehring und seiner Ehefrau Margarete geb. Meyer, in Hannover geboren. Ich besuchte das Lyzeum in Hameln, das ich Ostern 1924 mit der Obersekundareife verließ. Von Ostern 1925 besuchte ich das Oberlyzeum in Kassel, wo ich Ostern 1928 die Reifeprüfung ablegte. Ich widmete mich dem Studium der Chemie an den Universitäten Marburg und Berlin und begann nach bestandenem zweiten Verbandsexamen im Januar 1933 mit meiner Doktorarbeit im Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Arthur Binz.